

s 1970:80236/an
L2 1 1970:80236/AN

=> d all

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

Full Text Citing
References

AN 1970:80236 CAPLUS

DN 72:80236

ED Entered STN: 12 May 1984

TI Heat- and oxidation-stable polypropylene fibers

IN Nakatsuka, Kazuo; Ide, Fumio; Itoh, Kazuo

PA Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

SO Jpn. Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JAXXAD

DT Patent

LA Japanese

INCL 25H31

CC 39 (Textiles)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 44024274	B4	19691014	JP	19660202

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 44024274	INCL 25H31	

AB The thermal stability and oxidn. resistance of polypropylene fibers are improved by incorporating an adduct of glycidyl methacrylate-styrene copolymer and p-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionamido)phenol into the polymer; didodecyl 3,3'-thiodipropionate being used as a synergist. For example, polypropylene fibers contg. 1.5% of the adduct had thermal stability (140? air) 88 hr (82 hr after dry cleaning) compared with 78 hr (28 hr) for fibers contg. RA-1076 instead of the adduct.

ST polypropylene fibers stabilizing; fibers polypropylene stabilizing; heat stable polypropylene fibers; oxidn resistant polypropylene fibers; glycidyl methacrylate styrene copolymers; styrene glycidyl methacrylate copolymers

IT Antioxidants; uses and miscellaneous
(glycidyl methacrylate-styrene polymer reaction products with hydrocinnamanilide hydroxy deriv., propene polymer fibers contg.)

IT Fiber, propene polymer

RL: USES (Uses)

(heat- and oxidn.-stable, contg. glycidyl methacrylate-styrene polymer adduct with hydrocinnamanilide hydroxy deriv.)

IT Heat, chemical and physical effects

(stabilizers, glycidyl methacrylate-styrene polymer reaction products with hydrocinnamanilide hydroxy deriv., propene polymer fibers contg.)

IT 123-28-4

RL: USES (Uses)

(antioxidant synergist, propene polymer fibers contg.)

IT 20213-45-0

RL: USES (Uses)

(reaction products with glycidyl methacrylate-styrene polymers, heat- and oxidn.-stable propene polymer fibers contg.)

IT 25167-42-4, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(reaction products with hydrocinnamanilide hydroxy deriv., heat- and oxidn.-stable propene polymer fibers contg.)

AN4

昭44—24274

⑩特許公報

④公告 昭和44年(1969)10月14日

発明の数 2

(全5頁)

25 H 31
25 H 05
26 B 151
13 O 11
26 B 13
26 B 12
26 O 11
42 D 21

③安定なポリオレフィン組成物

①特 願 昭41—5971

②出 願 昭41(1966)2月2日

⑦発 明 者 中塚和夫

大竹市小方町鞍掛1760

同 井手文雄

大竹市西栄2の5の7

同 伊藤一男

大竹市小方町黒川54

④出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2の8

代 表 者 清水喜三郎

代 理 人 弁理士 田村武敏

発明の詳細な説明

本発明は、光・熱および酸化に対して安定なポリオレフィン組成物に関するものである。

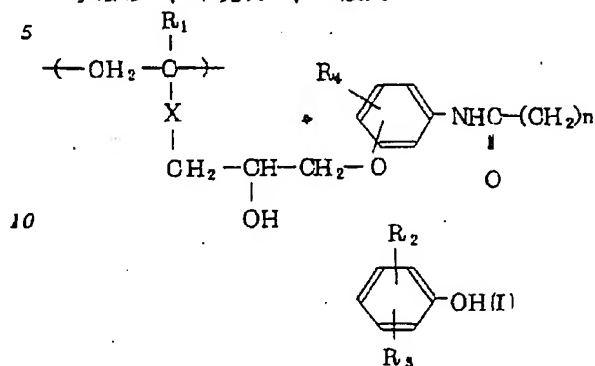
一般に、ポリオレフィン特にポリエチレン、ポリプロピレンは優れた機械的性質を有しているの20で繊維、フィルムその他の成形材料として極めて有用なものであるが、反面加工時の熱酸化により、あるいは製品にした場合の光、熱などにより着色したり劣化したりするなどの大きな欠点を有しているために、その実用性が著しく阻害されている現25状である。

従つて、従来からこれらの劣化現象を防止するために種々の方法が提案されており、例えば繊維の場合にはポリオレフィンに予め適当な抗酸化30剤、パーオキサイド分解剤および光安定剤などを添加して繊維化する方法が行われているが、この方法の場合一般市販の大部分の安定剤は各種処理、例えば熱水処理、加熱蒸気処理、精練あるいはド35ライクリーニング処理などによつて繊維中から逃散ないし溶出して繊維としての永久的定性が確保できないという致命的な欠点がある。

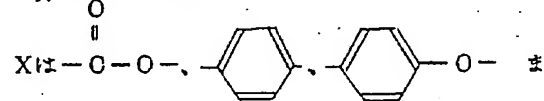
そこで、本発明者等は、上述のような現状に鑑み、これらの欠点を改良するために、特にポリオ

レフィン成形物からの逃散ないし溶出の少ない効果的な安定剤の開発に留意しながら鋭意研究のところ、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、一般式：



15 (但し、式中R₁、R₄は水素またはメチル基、R₂、R₃はいずれか一方が水素または両方ともC₁～C₁₈のアルキル基、

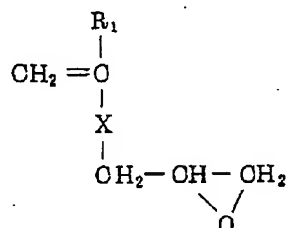


たは $-\text{OH}_2\text{O}-$ 、nは0または1、2、3の整数)で示される構成単位を有する平均重合度5～200のフェノール基含有重合体をポリオレフィンに対し0.01～20重量%混合してなる安定なポリオレフィン組成物を要旨とする第1の発明とポリオレフィンに対して上述のフェノール基含有重合体0.01～20重量%を硫黄またはセレンまたはリンを有するパーオキサイド分解剤の少なくとも1種とともに混合してなる安定なポリオレフィン組成物を要旨とする第2の発明とからなり、本発明のポリオレフィン組成物の場合は含有された前記フェノール基含有重合体の独特的作用によりポリオレフィンの性能を何ら低下させることなく安定性を向上させると共に製造時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによる安定剤の脱落のない安定性良好なポリオレフィン成形物が容易に得られるのである。

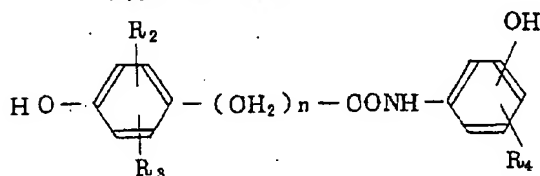
本発明の場合は前記付加重合体が極めて重要な

3

役割を演じているが、このポリマーは1個の分子内にフェノール基を多数有していることを特徴とするものであり、これを具体的に合成するには一般式：



(但し、式中 R_1 、 X は前記一般式の場合と同じ) で示されるエポキシ基を有する単量体の少なくとも1種から得られる平均重合度5~200の重合体または上記単量体の少なくとも1種と他のビニル単量体とを併用して得られる平均重合度5~



(但し、式中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 n は前記一般式の場合と同じ) で示される化合物の少なくとも1種を溶剤存在下あるいは非存在下で100~300℃の温度に加熱するのみでよく、また上記両者の化合物をポリオレフィン存在下で100~300℃の温度に加熱して目的する付加生成重合体を得ることもできる。

本発明において用いられる前記一般式I)で示される構成単位を有するフェノール基含有重合体について例示すると、市販のグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、P-グリシジルスチレン、スチレン-P-グリシジルエーテルなどから得られる平均重合度5~200の重合体あるいは上記エポキシ基を有する単量体とアクリレート、メタクリレート、スチレン、酢酸ビニル、ビニルピリジンなどとの平均重合度5~200の共重合体と下記に示すような化合物との付加生成重合体であり、これに使用される化合物としては例えば4-(3-第3級ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、4-

4

ル-6-メチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)-3-メチルフェノール、3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)-4-メチルフェノール、4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)-3-メチルフェノール、3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノール、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノール、4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノール、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)-3-メチルフェノール、3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノール、4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール、4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)-3-メチルフェノール、3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノールなどであり、これらの化合物は1種のみならず2種以上組合せて使用することもできる。

本発明における第1の発明の場合は上述のフェノール基含有重合体をポリオレフィンに対して混合させることにより、ポリオレフィンの有する前述のような本質的な欠点を改良することに成功したものであり、その作用機構については未だ充分明らかではないが、一般市販の比較的低分子量安定剤と比較し、本発明のフェノール基含有重合体は分子量が大であるために溶剤に対する溶解性ない

5

し逃散性が低下し、そのために製造時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによる安定剤の脱落のない安定性良好なポリオレフィン成型物が得られるものと考えられる。

なお、上記フェノール基含有重合体の使用量はポリオレフィンに対し0.01～20重量%の範囲が好ましい。

第2の発明は、第1の発明における前述のフェノール基含有重合体と硫黄またはセレンまたはリンを有するポリオレフィン用パーオキサイド分解剤の少なくとも1種とを併用して、それらの相乗作用によりポリオレフィンの安定化効果をさらに大きく助長させたものであり、この場合のパーオキサイド分解剤の使用量はポリオレフィンに対し0.005～10重量%、特に0.01～5重量%の範囲が好適である。

次に本発明のフェノール基含有重合体と併用して効果の著しいパーオキサイド分解剤は下記のようなものである。

ジドデシル3,3'-チオジプロピオネート(例えばACC社製:DLTDF)、ジステアシル3,3'-チオジプロピオネート(例えばACO社製:DSTDP)、トリオクタデシルホスファイト(例えばHOOKER社製:TOP)、N,N-ジブチルジチオカルバメート亜鉛塩(例えば川口化学製:Accel BZ)、ドデシルセレナイド(例えば自社製:MR-1014)

なお第1、第2の発明とも光安定剤や酸化チタンなどのツヤ消し剤や染色性改良その他の目的のための添加剤を混合せしめても差し支えなく、また本発明のフェノール基含有重合体、パーオキサイド分解剤その他の添加剤などは通常の方法、すなわちブレンダー、ミキサー、ニーダー、ロール等によりポリオレフィンに簡単に混合させることができる。

なお本発明におけるポリオレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、インブテンの単独重合体あるいはブタジエンのようなジオレフィンとの共重合体などを広く指称するものである。

以上説明したように、本発明のポリオレフィン組成物の場合は、前述した一般式(II)で示される構成単位を有する平均重合度5～200のフェノール基含有重合体の独得的作用によりポリオレフィンの性能を何等低下させることなく安定性を向上せしめると共に製造時の熱処理、精練、ドライク

6

リーニング処理などによる脱落のない安定性良好なポリオレフィン成形物が簡易に得られるので、本発明の出現は斯業の今後の発展に大きく貢献するものである。

以下、具体的な実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

平均重合度約80のグリシジルメタクリレート/スチレン(重量比50/50)共重合体と4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノールとを付加されて得られたエポキシ基への付加率が92%であるフェノール基重合体を未変性ポリプロピレン粉末に1.5重量%混合し、220℃でチップ状に成型したのち、270℃で溶融紡糸し、次いで130℃で延伸してポリプロピレン原糸を得た。

このポリプロピレン原糸をスコアロール+400(花王石ケン株式会社製、非イオン界面活性剤)(0.4g/l)、ピロリン酸ソーダ(0.1g/l)浴比1:50の浴中70℃で1時間処理してから水洗して精練糸を得、また該原糸をテトラクロルエチレン中、浴比1:50で32℃20分間処理してドライクリーニング糸を得た。

なお、比較のために上記安定剤の代わりにRA-1076(ガイギー社製:フェノール系安定剤)を用いて0.5重量%混合し、同様に紡糸、延伸、後処理して原糸、精練糸、ドライクリーニング処理糸をつくり、これらの試料について140℃の熱風循環式乾燥器中で加速劣化試験を行つたところ、劣化開始時間(hr)について第1表のような結果が得られた。

第 1 表

処理糸別	原糸	精練糸	ドライクリーニング処理糸
安定剤系			
なし	2	2	2
本発明のフェノール基含有重合体系	88	84	82
RA-1076	78	46	28

上述の第1表の結果よりしても、本発明の組成物から得られる繊維は著しく酸化安定性が向上すると共に、精練、ドライクリーニング処理しても

7

安定性の低下はほとんどなく総合的に優れていることが明瞭に認められた。

実施例 2

未変性ポリプロピレン粉末に安定剤として、DLTDP 0.3重量%単独およびDLTDP 0.3重量%と実施例1で使用したフェノール基含有重合体1重量%との混合系をそれぞれブレンドし実施例1と同様に紡糸、延伸、後処理して得られた試料について140℃の熱風乾燥機中での劣化開始時間(hr)を測定したところ第2表のような結果が得られた。

第 2 表

安定剤系 \ 処理糸別	原糸	精練糸	ドライクリーニング処理糸
DLTDP系	18	8	4
DLTDP+実施例1のフェノール基含有重合体系	142	136	130

第2表の結果よりしても、本発明の化合物にパーオキサイド分解剤を併用すると相乗作用的に働きその効果が顕著に向上することが明瞭に認められた。

応用例

第2表に示すような種々の重合度を有するグリンジルアクリレート重合体と4-(3,5-ジ第3級ブチルー4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノールとの付加生成重合体を未変性ポリプロピレンに1.0重量%配合し、実施例1と同様にして原糸を得た。得られた原糸を実施例1と同様にして加速劣化試験を行つた結果を第3表に示す。

第 3 表

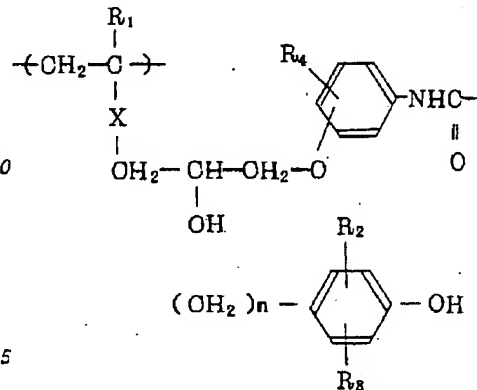
実験 番号	付加生成重合体の平均重合度	付加生成重合体の硫黄含有率(%)	劣化開始時間(時間)
1	50	8.9	72
2	120	9.0	68
3	580	8.9	18
4	1400	9.3	4

8

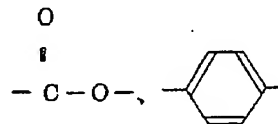
第3表中実験番号3, 4は本発明の比較例である。第3表の結果より本発明によつて得られる組成物は優れた安定性を有することが分る。

特許請求の範囲

5 1 ポリオレフィン対し一般式:

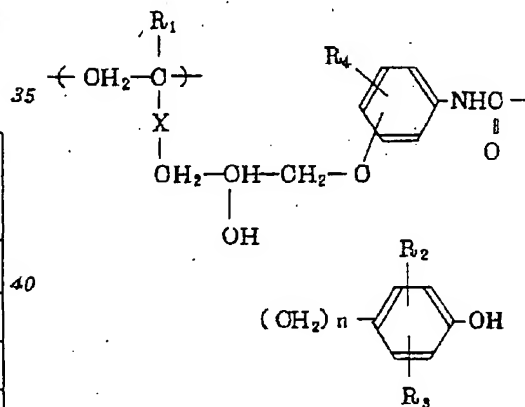


(但し、 R_1, R_2 は水素またはメチル基、 R_2, R_3 はいずれか一方が水素または両方とも $O_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、 X は



25 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ または $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 n は0または1, 2, 3の整数)で示される構成単位を有する平均重合度5~200のフェノール基含有重合体を0.01~20重量%混合してなるポリオレフィン組成物。

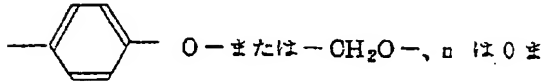
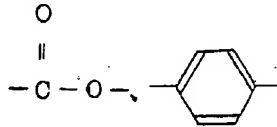
2 ポリオレフィンに対し一般式



45

9

(但し、 R_1, R_4 は水素またはメチル基、 R_2, R_3 はいずれか一方が水素または両方とも $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、 X は



10

たは 1, 2, 3 の整数) で示されている構成単位

10

を有する平均重合度 5~200 のフェノール基含有重合体を 0.01~20 重量% 混合した系に、さらに硫黄またはセレンまたはリンを有するパーオキサイド分解剤のうちの少なくとも 1 種を添加し 5 ているポリオレフィン組成物。